

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209554

(43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl.

C08L 51/00  
C08F290/02  
C08F291/00  
C08L 63/10  
C09D 5/00  
C09D 7/12  
C09D163/10  
G02B 5/00  
G02B 5/20  
G02B 5/22  
G03F 7/027  
// C08F 2/44  
C09D 11/00

(21)Application number : 10-015428

(71)Applicant : DAINIPPON PRINTING CO LTD

(22)Date of filing : 28.01.1998

(72)Inventor : KIYOHARA YOSHIKO  
SEGA SHUNSUKE  
INOUE AKIRA  
ANDO MASAYUKI

(54) DISPERSANT FOR PHOTOPOLYMERIZABLE PIGMENT, PHOTSENSITIVE COLORING  
COMPOSITION, AND COMPOSITION FOR LIGHT SHIELDING LAYER

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject dispersant capable of expressing, e.g. dispersion stability and resist characteristics by introducing an ethylenic unsaturated double bond into a graft polymer with a hydrophilic and hydrophobic section, one constituting a main chain and the other a side chain.

SOLUTION: This dispersant is of graft polymer having a main chain serving as the hydrophilic section (preferably a polymer containing at least one type of hydrophilic groups selected from the group consisting of OH, COOH, SO<sub>3</sub>H, PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub> and the like) and a side chain serving as the hydrophobic section (preferably a polymer component or the like, in which an acrylic ester, methacrylic ester or the like are combined), or vice versa, wherein at least one of the main and side chains has an ethylenic unsaturated double bond. It is preferable that the graft polymer contains the hydrophilic group at 1 to 80 wt.%. It is also preferable that quantity of the ethylenic unsaturated double bond introduced is 0.1 to 5 mmols per g of the graft polymer.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209554

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 8 L 51/00

C 0 8 L 51/00

C 0 8 F 290/02

C 0 8 F 290/02

291/00

291/00

C 0 8 L 63/10

C 0 8 L 63/10

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

C

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 12 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平10-15428

(22)出願日

平成10年(1998)1月28日

(71)出願人 000002897

大日本印刷株式会社

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

(72)発明者 清原 欣子

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 瀬賀 俊介

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(72)発明者 井上 彰

東京都新宿区市谷加賀町一丁目1番1号

大日本印刷株式会社内

(74)代理人 弁理士 内田 亘彦 (外7名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光重合性顔料分散剤、感光性着色組成物及び遮光層用組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明は、分散安定性が高い光重合性顔料分散剤であって、レジスト特性の向上に有効な顔料分散レジスト用分散剤、およびカラーフィルターの作製に適した感光性着色組成物、特に遮光層用組成物の提供。

【解決手段】 本発明の光重合性顔料分散剤は、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とするグラフトポリマーであって、該グラフトポリマーがエチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するものであり、また、本発明の感光性着色組成物は、アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、光重合性開始剤、顔料、上記の光重合性顔料分散剤、及び溶剤からなるものであり、さらに、本発明の遮光層用組成物は、感光性着色組成物における顔料として、無機黒色顔料、特に少なくとも銅、マンガン、鉄の3種の金属を含む複合金属酸化物からなる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とするグラフトポリマーであって、該グラフトポリマーがエチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するものであることを特徴とする光重合性顔料分散剤。

【請求項 2】 親水性部が、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-PO_3H_2$ 基、 $-PO(OH)(OR)$ 基（ $R$ は炭化水素基を表す）、又は低級ポリオキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの親水性基を少なくとも一種含有する重合体であることを特徴とする請求項 1 記載の光重合性顔料分散剤。

【請求項 3】 グラフトポリマーの重量平均分子量が 5,000~200,000、グラフトポリマーの側鎖の重量平均分子量が 1,000~30,000 で、かつグラフトポリマーの主鎖と側鎖の重量比が 95/5~10/90 であることを特徴とする請求項 1 又は請求項 2 記載の光重合性顔料分散剤。

【請求項 4】 エチレン性不飽和二重結合基導入量が、グラフトポリマー 1 g あたり 0.1 ミリモル~5 ミリモルであることを特徴とする請求項 1~請求項 3 のいずれか一つ記載の光重合性顔料分散剤。

【請求項 5】 アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、光重合性開始剤、分散剤、顔料及び溶剤を主成分とし、該分散剤が、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とし、エチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するグラフトポリマーを少なくとも 1 種含むことを特徴とする感光性着色組成物。

【請求項 6】 アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、光重合性開始剤、分散剤、無機黒色顔料、及び溶剤を主成分とし、該分散剤が、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とし、エチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するグラフトポリマーを少なくとも 1 種含むことを特徴とする遮光層用組成物。

【請求項 7】 無機黒色顔料が、少なくとも銅、鉄、マンガンを含む複合金属酸化物であることを特徴とする請求項 6 記載の遮光層用組成物。

【請求項 8】 光重合性モノマーが、3 個~6 個の反応性二重結合基を持つ多官能アクリレート、及び/または多官能メタクリレートであることを特徴とする請求項 6、または請求項 7 記載の遮光層用組成物。

【請求項 9】 アルカリ可溶性バインダーの少なくとも一部が、1 g あたり反応性二重結合基を 0.05 ミリモル~5 ミリモル含み、かつ、酸価が 50 mg KOH/g ~250 mg KOH/g のエポキシ樹脂であることを特徴とする請求項 6、または請求項 7 記載の遮光層用組成物。

【請求項 10】 エポキシ樹脂が、ビスフェノール A 型ビニルエステルであることを特徴とする請求項 9 記載の遮光層用組成物。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、光重合性を有する顔料分散剤に関するものであり、特に有機溶媒系における顔料分散安定性に優れており、また、UV や EB に対する反応性を有するため、UV・EB 硬化性塗料やインキ、ソルダーレジスト等の各種レジスト、ポリマーアロイの相溶化剤としても適用できる。特に、顔料分散法カラーフィルターにおける着色組成物の分散剤、遮光層用の分散剤として好適な光重合性顔料分散剤、また、該分散剤を使用した感光性着色組成物及び遮光層用組成物に関する。

## 【0002】

【従来の技術】顔料分散レジストを用いフォトリソ法によってカラーフィルターを作製する方法は、顔料を使用するため、光や熱などに安定であると共にフォトリソ法によってパターンニングするため、位置精度も十分で大画面、高精細カラーディスプレイの作製に好適な方法である。しかしながら、顔料分散法で作製されたカラーフィルターにおいては、顔料の分散性が不十分であると色純度や寸法精度に問題を生じたり、消偏作用のため表示コントラスト比が著しく劣化する。また、顔料の分散安定性の悪いレジスト組成物は、カラーフィルター製造プロセスにおける塗布時の膜厚均一性、露光時の感度、現像時の溶解性に悪影響を及ぼすばかりか、経時によって凝集を起こして粘度が上昇し、ポットライフが極めて短いという問題もある。

【0003】一般に、顔料は有機溶媒、高分子化合物等の有機媒質中への分散性や混和性が悪いため、顔料の分散性を高める手段として、低分子量界面活性剤、こうふっし界面活性剤、顔料誘導体等の分散剤が用いられている。

【0004】しかし、低分子量界面活性剤は分散安定性が低く、さらにカラーフィルターの使用中に界面活性剤が析出してくるという問題がある。特開平 4-76062 号では、低分子量イオン性界面活性剤と同極性のイオン性樹脂の組み合わせによる分散安定化が図られたが、満足する結果が得られていないのが実情である。

【0005】高分子型界面活性剤の場合には、顔料・分散剤・溶剤の 3 成分系での分散効果は優れるが、レジストの他成分（バインダー樹脂、多官能モノマー等）を添加すると添加成分の種類によっては分散系が破壊され、粘度が上昇するとか、また保存中に顔料が沈降するという欠点を有する。そこで、特開平 9-146272 号では、側鎖に酸性基を有するグラフト共重合体に分散剤及びバインダー樹脂の両方の役割を果たさせて、感光性着色組成物中の顔料の分散安定性を改善している。

【0006】また、顔料誘導体は、その他の界面活性剤と併用することによって、顔料の分散性を高めることができるが、そのもの自体に着色能力があり、分光特性が重要視されるカラーフィルターでは使用限界がある。

【0007】従来の分散剤はいずれにしても、その分子中に感光性基を有しないため、レジスト組成物中に、バインダー樹脂・分散剤等の光硬化性を持たない材料が多量に存在することはレジストの感度を低下させる原因となる。また、分散剤が酸性基を有しアルカリ水溶液に可溶な場合、露光部に存在する分散剤がアルカリ現像時に光硬化部から溶出することにより、塗膜の基材に対する密着性、パターン形状に悪影響を及ぼすという大きな問題を有する。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記の従来技術の問題点を解決するものであり、その目的は、分散安定性が高い光重合性顔料分散剤であって、レジスト特性の向上に有効な顔料分散レジスト用分散剤、およびカラーフィルターの作製に適した感光性着色組成物、特に遮光層用組成物を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するために鋭意検討を行った結果、本発明の光重合性顔料分散剤は、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とするグラフトポリマーであって、該グラフトポリマーがエチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するものであることを特徴とする。

【0010】また、上記の親水性部が、 $-OH$ 基、 $-COOH$ 基、 $-SO_3H$ 基、 $-PO_3H_2$ 基、 $-PO(OH)(OR)$ 基（ $R$ は炭化水素基を表す）、又は低級ポリオキシアルキレン基から選ばれる少なくとも一つの親水性基を少なくとも一種含有する重合体であることを特徴とする。

【0011】上記のグラフトポリマーの重量平均分子量が5,000~200,000、グラフトポリマーの側鎖の重量平均分子量が1,000~30,000で、かつグラフトポリマーの主鎖と側鎖の重量比が95/5~10/90であることを特徴とする。

【0012】上記のエチレン性不飽和二重結合基導入量が、グラフトポリマー1gあたり0.1ミリモル~5ミリモルであることを特徴とする。

【0013】本発明の感光性着色組成物は、アルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、光重合性開始剤、分散剤、顔料及び溶剤を主成分とし、該分散剤が、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とし、エチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するグラフトポリマーを少なくとも一種含むことを特徴とする。

【0014】本発明の遮光層用組成物は、アルカリ可溶

性バインダー、光重合性モノマー、光重合性開始剤、分散剤、無機黒色顔料、及び溶剤を主成分とし、該分散剤が、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とし、エチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するグラフトポリマーを少なくとも一種含むことを特徴とする。

【0015】上記の無機黒色顔料が、少なくとも銅、鉄、マンガンを含む複合金属酸化物であることを特徴とする。

【0016】上記の光重合性モノマーが、3個~6個の反応性二重結合基を持つ多官能アクリレート、及び/または多官能メタクリレートであることを特徴とする。

【0017】上記のアルカリ可溶性バインダーの少なくとも一部が、1gあたり反応性二重結合基を0.05ミリモル~5ミリモル含み、かつ、酸価が50mg KOH/g~250mg KOH/gのエポキシ樹脂であることを特徴とする。

【0018】上記のエポキシ樹脂が、ビスフェノールA型ビニルエステルであることを特徴とする。

【0019】

【発明の実施の形態】本発明の光重合性顔料分散剤は、主鎖を親水性部とし側鎖を疎水性部とするか、あるいは主鎖を疎水性部とし側鎖を親水性部とするグラフトポリマーであって、該グラフトポリマーがエチレン性不飽和二重結合を主鎖、側鎖の少なくとも一方に有するものとするにより、顔料の分散を安定化し、さらにレジスト特性を向上させることを見出し、本発明を完成させるに至った。

【0020】光重合性顔料分散剤における親水性部としては、例えば、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシエチルメタクリレート（以下、この両者をヒドロキシエチル（メタ）アクリレートと示す。以下、同様）、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、N-ヒドロキシメチルアクリルアミド、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート等の $-OH$ 基含有モノマー、アクリル酸、 $\alpha$ -、または $\beta$ -置換アクリル酸、例えば $\alpha$ -アセトキシ体、 $\alpha$ -アセトキシメチル体、 $\alpha$ -クロロ体、 $\beta$ -クロロ体等、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸の半エステル、マレイン酸の半アミド、イタコン酸の半エステル、イタコン酸の半アミド等のエチレン性不飽和カルボン酸、ビニルベンゼンスルホン酸、ビニルスルホン酸、ビニルホスホン酸、リン酸-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸メチル-2-（メタ）アクリロイルオキシエチル、リン酸エチル-（メタ）アクリロイルオキシエチル等のモノマーの単独重合体、または他のエチレン性不飽和モノマーとの共重合体、ポリ（エチレンオキシド）等のポリ（アルキレンオキシド）が挙げられる。しかし、

これらの重合体に限定されることはなく、ポリエステル、ポリウレタン等に親水性基を化学的に導入したもの等も使用できる。

【0021】疎水部としては、アクリル酸メチル、アクリル酸-*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル、アクリル酸-2-メトキシエチル、アクリル酸-2-エトキシエチル、ベンジルアクリレート等のアクリル酸エステルやメタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-*t*-ブチル、メタクリル酸-2-エチルヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸トリデシル、メタクリル酸ステアリル、ベンジルメタクリレート等のメタクリル酸エステル、また、スチレン、 $\alpha$ -スチレン、ビニルトルエン等の芳香族ビニル化合物の1種又は数種の組み合わせからなる重合体成分である。この場合もこれらの重合体に限定されるものではなく、疎水性の高いポリエステル、ポリウレタン等の重合体も用いることができる。

【0022】グラフトポリマーは、側鎖ポリマー（マクロモノマー）を主鎖モノマーと共重合させマクロモノマー法、主鎖ポリマーに導入された重合開始基あるいはエチレン性不飽和基から側鎖モノマーを重合させる graft-from 法、主鎖ポリマーに側鎖ポリマーを結合させる graft-onto 法等の公知の方法により合成することができる。

【0023】マクロモノマーとしては、ポリマーの片末端に（メタ）アクリロイル基を有する、例えば、AS-6（東亜合成化学工業（株）製、片末端メタクリロイル化ポリスチレンオリゴマー、 $M_n: 6000$ ）、AA-6（東亜合成化学工業（株）製、片末端メタクリロイル化ポリメタクリル酸メチルオリゴマー、 $M_n = 6000$ ）及びAB-6（東亜合成化学工業（株）製、片末端メタクリロイル化ポリアクリル酸ブチルオリゴマー、 $M_n = 6000$ ）等が容易に入手出来る。

【0024】市販品以外のマクロモノマーは、公知の方法により製造できる。例えば、分子中にカルボキシル基、ヒドロキシル基、アミノ基、エポキシ基等の反応性基を含有した重合開始剤または連鎖移動剤を用いて、ラジカル重合により得られる末端反応性基オリゴマーと、種々の試薬を反応させてマクロモノマーを合成する。具体的には、メルカプトプロピオン酸を連鎖移動剤として用いてエチレン性不飽和モノマーをラジカル重合してなる、前記メルカプトプロピオン酸に由来するカルボキシル基を片末端に有する片末端カルボキシル型オリゴマーとグリシジル基を有するエチレン性不飽和モノマーを触媒の存在下で反応させ、合成できる。

【0025】但し、親水性基を有するマクロモノマー合成には、親水性基の保護が必要な場合がある。親水性基を保護したモノマーを用いて上記の方法でラジカル重合及び末端反応性基導入を行い、その後脱保護を行う。親

水性基の保護基導入反応及び脱保護反応については、従来公知の方法により行うことができる。

【0026】また、ポリオキシエチレンモノメチルエーテルのような片末端に水酸基等の官能基を有する重合体に、イソシアネートエチルメタクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸クロライド、グリシジル（メタ）アクリレート等のような官能基を有するエチレン性不飽和モノマーを反応させることによって、各種マクロモノマーを得ることができる。これらマクロモノマーとその他のエチレン性不飽和モノマーとを共重合させることによってグラフトポリマーが得られる。

【0027】graft-from 法としては例えば、米国特許明細書第3,321,552号明細書に記載の、エチル- $\alpha$ -（ヒドロキシメチル）アクリレートと縮合して得られる重合体主鎖にエチレン性不飽和基を有するものと、上述したヒドロキシル基含有モノマー、カルボキシル基含有モノマー等の親水性を付与するモノマー、あるいはそれらとその他のエチレン性不飽和モノマーとの混合物をラジカル重合開始剤を用いて反応させることにより、主鎖が疎水性、側鎖が親水性のグラフトポリマーが得られる。

【0028】また、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート等のジイソシアネートとグリセリルメタクリレート等のようなヒドロキシル基を2個含有するエチレン性不飽和基含有化合物、もしくはそれとブチレンアジペート、エチレンアジペート、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール等の両末端にヒドロキシル基を有するポリエステルジオール、ポリエーテルジオールの混合物との反応においてエチレン性不飽和基を主鎖に含有するポリウレタンを合成し、その後このポリウレタンと前述したようなヒドロキシル基、カルボキシル基等を有するエチレン性不飽和モノマーとをラジカル重合開始剤を用いて反応させることによってグラフトポリマーを合成することができる。

【0029】この場合、ジメチロールプロピオン酸やジメチロールブタン酸等のような2個のヒドロキシル基と1個のカルボキシル基を有する化合物を主鎖のポリウレタン合成時に導入することができ、主鎖、側鎖いずれにも親水性基の導入、エチレン性不飽和基の導入が可能である。

【0030】グラフト共重合体における-OH基、-COOH基、-SO<sub>3</sub>H基、-PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>基、-PO(OH)(OR)基（Rは炭化水素基を表す）、ポリアルキレンオキシ基等の親水性基の含有量は、1重量%~80重量%が好ましい。親水性基が1重量%より少ないと顔料に対する吸着部が少なく分散性が不十分となる。親水性基含有量が80重量%を越えると、顔料の凝集を防ぐ効果に寄与する立体障害層が少なくなり、分散安定性が低くなる。なお、また、親水性基量が多すぎると高極性溶剤にのみ可溶となり、使用溶剤が著しく限定される。

【0031】グラフトポリマーの重量平均分子量（以下、 $M_w$ と示す）は5,000~200,000が好ましい。 $M_w$ が5,000より小さいと分散性の効果が十分発揮されず、 $M_w$ が200,000を越えると、溶解性が低下し、レジスト特性が悪化する。

【0032】グラフトポリマーの側鎖の $M_w$ は1,000~30,000が好ましい。 $M_w$ が1,000より小さく側鎖が短い場合は、分散性が低い。また、側鎖の $M_w$ が30,000を越えると、グラフトポリマー全体の $M_w$ が200,000より小さい場合、主鎖の割合が低く

なり、結果としてグラフトポリマーであるという形態上の分散能が低下する。

【0033】グラフトポリマーの主鎖と側鎖の重量比は、95/5~10/90が好ましい。側鎖が5重量%より少ない、或いは90重量%より多いと分散能が低く、顔料凝集による組成物寿命や塗膜の平滑性の低下を引き起こすため好ましくない。

【0034】次に、グラフトポリマーへのエチレン性不飽和二重結合の導入方法としては、従来公知の方法（特開平3-18845号公報、特公平6-99538号公報等）により導入される。主鎖及び/又は側鎖にカルボキシル基を含有するグラフトポリマーの場合には、例えばエポキシ基を有するエチレン性不飽和基含有化合物やヒドロキシル基を有するエチレン性不飽和基含有化合物等を反応させる方法が挙げられる。このような化合物としては、例えば、グリシジル（メタ）アクリレート、2-メチルグリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、アリル-2-メチルグリシジルエーテル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、ヒドロキシブチル（メタ）アクリレートなどがある。ヒドロキシル基を有する場合には、例えば、イソシアネートエチルメタクリレート、（メタ）アクリル酸、（メタ）アクリル酸クロライド等のヒドロキシル基と反応しうる官能基を有するエチレン性不飽和基含有化合物を反応させる方法がある。

【0035】エチレン性不飽和基の導入量は、グラフトポリマー1gあたり0.1ミリモル~5ミリモルが好ましい。導入量が0.1ミリモルよりも少ないと光硬化性が低く、塗膜密着性、レジスト特性の改善効果が小さい。

【0036】本発明の光重合性顔料分散剤は、種々の無機顔料及び有機顔料に適用できる。具体的には、鉄、コバルト、アルミニウム、カドミウム、鉛、銅、チタン、マグネシウム、クロム、亜鉛、アンチモン、マンガン等の金属酸化物、及び前記金属の複合酸化物、硫酸バリウム、シリカ、クロム酸亜鉛、クロム酸ストロンチウム、カーボンブラック、金属アルミニウム、金属鉛、金属亜鉛、塩基性硫酸鉛、水酸化アルミニウム、塩基性炭酸鉛等の無機化合物、或いは有機顔料、例えばキナクリド

ン、フタロシアニン青、フタロシアニン緑、アゾ顔料、イソインドリン顔料、ジオキサジン顔料などカラーインデックス（C. I. ; The Society of Dyers and Colourists 社発行）のピグメントに分類される化合物が挙げられる。

【0037】本発明の顔料分散剤における顔料分散機構は不明な点が多いが、顔料は、水酸基のような親水性官能基や吸着水分等の存在により親水性の状態にあり、グラフトポリマーは親水部と疎水部に分かれているため、親水部により顔料に吸着し、疎水部が溶媒中に溶解することによって分散安定化する能力が高いものと考えられる。しかし、顔料表面と溶媒の親水-疎水のバランス、グラフトポリマーの溶媒に対する溶解性によって分散機構は異なるため一概にはいえない。

【0038】顔料は通常凝集体を形成しており、顔料を微粒子化するのは容易ではない。そのため、本発明の感光性着色組成物は、顔料、光重合性分散剤、溶媒からなる着色液を予め調製し、その着色液にアルカリ可溶性バインダー、光重合性モノマー、光重合性開始剤、溶媒を混合して調製する。

【0039】上記着色液の調製において、本発明の分散剤は予め微粉状の顔料等に均質に混合するか、あるいは分散媒中に予め溶解して用い、または顔料等と非水溶媒からなる分散系に添加して用いるのが好ましい。

【0040】また、本分散剤は、単独もしくは一般的な低分子界面活性剤、高分子界面活性剤、顔料誘導体と混合して用いることができる。このような分散剤としては、市販されている（メタ）アクリル酸系（共）重合体ポリフロ- $No.$  75、 $No.$  90、 $No.$  95（共栄社油脂化学工業製）、メガファックF171、F172、F173（大日本インキ化学工業製）、フロラードFc430、Fc431（住友スリーエム製）、ソルスパス12000、13240、20000、24000、26000、28000などの各種ソルスパス分散剤（ゼネカ製）、ディスパーズビッグ111、161、164、165（ビッグケミー製）等を用いることができる。

【0041】着色液の調製においては、いずれの分散機を使用してもよく、例えば、ポールミル、サンドミル、ビスコミル、ロールミル、ニーダー、アトライター、ハイスピードミキサー、ホモミキサー等が挙げられる。

【0042】光重合性顔料分散剤は、液状感光性組成物の全固形分に対して、2重量%~80重量%、好ましくは2重量%~40重量%添加する。2重量%より少ないと分散安定性が不十分であり、経時的に粘度上昇や顔料の沈降が生じる。但し、分散剤の最適な添加量は、使用する顔料、溶剤、レジスト成分の組み合わせにより変動する。また、光重合性顔料分散剤は、上述したように、単独で用いても、他の非水系分散剤と併用してもよい。この場合の他の非水系分散剤は、本発明の分散剤の

0～80重量%用いることができる。80重量%を越えて使用すると、本発明の目的である感度が低下する。

【0043】本発明の光重合性顔料分散剤は、感光性着色組成物に使用されると、分散剤以外に、バインダー樹脂としての役割も果たし、レジストの他成分（バインダー樹脂、多官能モノマー等）による粘着性を取り除く、塗膜物性改質剤としても作用する。溶剤乾燥後の粘着性は、カラーフィルター製造プロセスの異物の付着等によって欠陥が生じやすくなるため、非粘着性とすることが好ましい。さらに、エチレン性不飽和基を含有しているため、光硬化性を有しており、例えば顔料分散レジストに使用した場合、レジストの感度を向上させる。また、光硬化性のない分散剤の欠点であった、アルカリ現象による塗膜の基材密着性の低下、パターン形状の悪化を改善することが出来る。

【0044】以下、本発明の感光性着色組成物として、特に、遮光層用組成物である場合について詳述する。

【0045】本発明の光重合性顔料分散剤は、無機黒色顔料を用いた遮光層用組成に対して優れた効果を示す。これは遮光性のため膜中の露光量の低下が著しく、硬化不足となり、非反応性成分の悪影響が出やすくなるが、本発明の分散剤によって感度が上がるためである。既に本発明者らが提案している、少なくとも銅、マンガン、鉄の金属を含む複合金属酸化物微粒子を用いた遮光層用組成物に対しては、分散性という観点では特に優れた効果を発揮する。

【0046】本発明の遮光層用組成物における顔料は、特開平9-25126号公報に開示される湿式法に準じ、銅、マンガン、鉄の3種類の水溶性金属塩にアルカリを添加し、中和析出させ、その析出したスラリー中に過酸化水素などの酸化剤を加え、液相中で酸化した後、洗浄、乾燥、焼成および粉碎して製造することができる。

【0047】また、顔料の表面状態をより分散しやすくするため、ジルコニウムや亜鉛の水溶性金属塩を添加することもできる。

【0048】更に、ジルコニウムや亜鉛の金属酸化物を粒子表面に多く集めるためには、銅、マンガン、鉄の水溶性金属塩にアルカリを添加し、中和析出させ、その析出したスラリー中に過酸化水素などの酸化剤を加え、液相中で酸化して複合金属酸化物を作製する工程の途中、または作製後にジルコニウム、及び亜鉛の水溶性金属塩を添加する方法等により調製することができる。

【0049】銅、マンガン、鉄からなる複合金属酸化物は、例えば、 $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  のMnの一部をFeによって置換したもので、組成比としては、CuOが25重量%～40重量%、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  が5重量%～30重量%、および $\text{Mn}_2\text{O}_3$  が40重量%～60重量%の範囲のものが挙げられる。

【0050】ジルコニウム及び亜鉛の複合金属酸化物の

含有量は、銅、マンガン、鉄からなる複合金属酸化物に対し、0.1重量%～50重量%、好ましくは0.3重量%～10重量%である。0.1重量%未満の場合にはアルカリ可溶性バインダー等との親和性に劣るため所望の遮光層を得ることができず、また50重量%を越えると顔料の黒色度が大幅に低下し、カラーフィルターとして使用した際に現像性に劣るので好ましくない。

【0051】本発明における顔料は、少なくとも銅、マンガン、鉄の3種類の金属を含む複合金属酸化物で、必要に応じてジルコニウム、及び亜鉛の金属酸化物を添加することができるが、コバルト、ニッケル等の金属酸化物も含有していてもよい。

【0052】また、本発明の遮光層用組成物において使用する黒色顔料は、粒子径、比表面積、表面水酸基量に夫々最適値が存在する。

【0053】粒子径については、 $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.5\mu\text{m}$ 、好ましくは $0.01\mu\text{m}$ ～ $0.3\mu\text{m}$ の範囲にあることが好ましい。粒子径が $0.01\mu\text{m}$ 未満では遮光性が十分でなく、 $0.5\mu\text{m}$ を越えると膜面の平滑性が損なわれたり、パターン形成精度を大幅に低減させるため好ましくない。

【0054】比表面積としては、 $15\text{m}^2/\text{g}$ ～ $40\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは $18\text{m}^2/\text{g}$ ～ $35\text{m}^2/\text{g}$ の範囲である。ここで比表面積が $40\text{m}^2/\text{g}$ を越えるものとなるには適性粒子径以下の顔料が含まれる場合と、適性粒子径の範囲内であっても多孔質やアモルファス構造をとる場合とが考えられる。適性粒子径未満の場合は遮光性が十分にとれず、また、適性粒子径の範囲内であっても顔料が多孔質体やアモルファス構造を取る場合には、顔料自身の凝集力が強いと同時にバインダー成分をも強固に吸着し凝集体を形成するため、顔料の分散性が著しく阻害され好ましくない。比表面積が $15\text{m}^2/\text{g}$ 未満では適性粒子径以上の顔料が含まれるために好ましくない。

【0055】さらに、粒子径、および比表面積が適性範囲内にある場合でも、本発明で使用される顔料は表面の水酸基量が $0.1\mu\text{mol}/\text{g}$ ～ $40\mu\text{mol}/\text{g}$ 、好ましくは、 $0.5\mu\text{mol}/\text{g}$ ～ $25\mu\text{mol}/\text{g}$ である必要がある。表面水酸基量が $0.1\mu\text{mol}/\text{g}$ 未満では、顔料表面の溶剤や分散剤に対する親和性が極端に落ちるために顔料の凝集や析出等が起こり、 $40\mu\text{mol}/\text{g}$ を越えると、比表面積が大きすぎる場合と同様、顔料自身の凝集力や他のバインダー成分の吸着力が強くなりすぎるため好ましくない。

【0056】なお、本発明における顔料表面の水酸基量は、以下の定量法で決定するものである。

【0057】（定量法）顔料2.0gに対し、0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウム-エタノール溶液30mlを添加し、1時間攪拌させて上澄み10mlを取り、エタノール30mlを加え、0.01N過塩素酸

ーエタノール溶液で定量した残留水酸化テトラブチルアンモニウム量を、上記0.01Nの水酸化テトラブチルアンモニウムーエタノール溶液30ml中に含まれる水酸化テトラブチルアンモニウム量から引いた値を顔料表面の水酸基量とする。

【0058】このような顔料は、市販されているものとして、例えば大日精化工業(株)製「ダイピロキサイドTMブラック#3950」、「ダイピロキサイドTMブラック#3952」、「ダイピロキサイドTMブラック#9550」、「ダイピロキサイドTMブラック#3550」、BASF社製「SICOCER F Black 2904」、「SICOCER F Black 2912」、「SICOPUR SE 1435」等が挙げられる。

【0059】また、上記の条件を満たす場合でも、特に十分な遮光性を実現するために多量の顔料を含有させるような場合には、顔料同士の凝集が起こりやすくなる。そのため、本発明の遮光層用組成物では、更に、顔料粒子表面にアルキル基やフェニル基等の疎水性基を共有結合により導入するか、または、顔料粒子表面に遷移金属水酸化物粒子や遷移金属酸化物粒子を被覆することにより、分散剤との親和性を増大させ、顔料の凝集状態を緩和させることができる。

【0060】顔料表面に疎水性基を共有結合により導入するには、例えば顔料表面の水酸基をシラン系、チタネート系、アルミニウム系等のカップリング剤で処理することによりアルキル化またはフェニル化すればよく、その置換量は0.01重量%~20重量%が適当である。

【0061】また、顔料表面を、粒子径が0.005 $\mu$ m~0.02 $\mu$ mのZr、Zn、Fe、Co、又はNi等の遷移金属水酸化物微粒子、及び/又は遷移金属酸化物微粒子で被覆してもよい。また、遷移金属は単独でもまた複合していてもよい。

【0062】被覆方法としては、遷移金属塩水溶液中に顔料を分散させ、アルカリ溶液を滴下させて顔料表面に遷移金属水酸化物微粒子及び/又は遷移金属酸化物微粒子として中和析出・沈着させる等の公知の方法で被覆するとよい。顔料粒子表面への被覆量としては、0.01重量%~20重量%である。

【0063】次に、アルカリ可溶性バインダーとしては、顔料粒子の分散性に寄与し、光重合性モノマーや光重合性開始剤との相性が良く、また、アルカリ現像液に対する溶解性や有機溶剤溶解性に優れることが要求される。また、露光、現像を含むパターン形成工程にあっては、特にアルカリ現像液や洗浄液に長時間曝された場合でも基板に対する密着性に優れることが要求され、更に、カラーフィルター部材としての強度、軟化温度等が適当であるものが好ましい。

【0064】このようなアルカリ可溶性バインダーとしては、エポキシ樹脂、特に、基本骨格がビスフェノールAとエピクロロヒドリンとの縮合反応物であって、分子

内に2個以上含まれるエポキシ基の開環反応を利用してグリシジルメタクリレート等により反応性二重結合基や環状酸無水物を付加し、得られるカルボキシル基等により重合開始能やアルカリ現像性を付与したものが好ましい。例えば、ビスフェノールA型ビニルエステルが挙げられ、アルカリに対する耐性や基板密着性、膜強度の実現の上で上記特性を満たすものである。

【0065】また、本発明のアルカリ可溶性バインダーにおいては、更に、反応性二重結合基の導入により重合性のバインダーとすることで形成される遮光層の各種強度を向上させることができる。導入される反応性二重結合基は、1gあたり0.05ミリモル~5ミリモル、好ましくは0.2ミリモル~3ミリモルの範囲である。また、適度なアルカリ現像液耐性を付与するためには、その酸価が50mg KOH/g~250mg KOH/g、好ましくは60mg KOH/g~150mg KOH/gの範囲である。

【0066】酸価数が250mg KOH/gを越えると、露光・現像後においてパターン解像はされるが、アルカリ現像液に対する耐性がなく、現像パターン面に小さなクラックが発生し、ここからアルカリ現像液の浸透が急速に生じて最終的にはガラス基板面からレジスト剥がれ(剥離)を引き起こす。また、酸価数が50mg KOH/g未満であると、アルカリに対する溶解性が無くなり、未露光部でも溶解が起こらず、適切なパターン形成が行えない。

【0067】アルカリ可溶性バインダーの平均分子量は、2000~20,000、好ましくは3000~15,000の範囲である。2000未満ではバインダーとして十分に機能せず、20,000を越えると顔料同士の凝集物を作りやすく、顔料凝集に起因する組成物寿命や、基板密着性、パターン形成性や塗膜の平滑性の低下を引き起こすため好ましくない。また、アルカリ可溶性バインダーとして、上述したエポキシ樹脂を使用すると、遮光層用組成物中での顔料に対する分散安定化の効果も有する。

【0068】アルカリ可溶性バインダーとして好ましいエポキシ樹脂としては、例えば昭和高分子(株)製「ビスフェノールA型エポキシアクリレート、VR-60TH、1gあたりの二重結合基0.29ミリモル、酸価70mg KOH/g、平均分子量7,000」、「ビスフェノールA型エポキシアクリレート、VR-90TH、1gあたりの二重結合基0.57ミリモル、酸価125mg KOH/g、平均分子量3500」、「クレゾール型ノボラック型エポキシアクリレート、1gあたりの二重結合基0.6ミリモル、酸価110mg KOH/g、平均分子量7500」、「フェノールノボラック型エポキシアクリレート、1gあたりの二重結合基0.6ミリモル、酸価120mg KOH/g、平均分子量5500」等が挙げられる。



【0069】アルカリ可溶性バインダーは、遮光層用組成物中の全固形分の5重量%～80重量%、好ましくは5重量%～60重量%の範囲である。

【0070】本発明のアルカリ可溶性バインダーには、例えば特願平8-95884号)に記載される高分子量のもので、アルカリ可溶性バインダーとして好ましいエポキシ樹脂の作用を損なわない範囲において併用してもよい。

【0071】次に、光重合性モノマーとしては、一つの分子中に3個以上の二重結合官能基を持つ多官能アクリレート或多官能メタアクリレート(以下、アクリレート体とメタアクリレート体とを同時に示す場合(メタ)アクリレートと称する)が好ましい。多官能(メタ)アクリレートにおいて、官能基数が6を越えると、膜自身が固くなる反面、脆くなるため十分な強度が発現し得ず、4未満では効果が不十分で、この場合も強度が不十分となることが考えられるが、実使用上は3個以上の二重結合基を有していればよい。特に5個の二重結合基を持つジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート及びその誘導体が好ましい。

【0072】その他にも、例えば、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールエタントリアクリレート、トリメチロールプロパンジアクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ(メタ)アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(アクリロイルオキシプロピル)エーテル、トリ(アクリロイルオキシエチル)イソシアヌレート、トリ(アクリロイルオキシエチル)シアヌレート、グリセリントリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパンやグリセリン等の多官能アルコールにエチレンオキシドやプロピレンオキシドを付加反応した後に(メタ)アクリレート化したもの、ポリエステルアクリレート類が挙げられる。また、上記のアクリレート体とメタアクリレート体とはそれぞれ単独、また混合して使用してもよく、また、モノマーの他にプレポリマー、即ち、2量体や3量体も有効である。上記モノマーの含有量は、遮光層用組成物中の全固形分の5重量%～50重量%、好ましくは5重量%～40重量%の範囲である。

【0073】また、上述した本発明の光重合性顔料分散剤は、遮光層用組成物の全固形分に対して、2重量%～80重量%、好ましくは2重量%～40重量%添加する。2重量%より少ないと分散安定性が不十分であり、経時的に粘度上昇や顔料の沈降が生じる。また、前述したように、光重合性分散剤に対して、0～80重量%の割合で、光硬化性を有しない一般的な分散剤を加え

てもよい。80重量%を越えると、本発明の主眼とする反応性が低下し、その効果が認められなくなる。

【0074】光重合性開始剤としては、チオキサントン系、アセトフェノン系、ベンゾフェノン系、ベンゾインエーテル系、パーオキシド系、ビイミダゾール系の化合物が挙げられ、感度の向上などの必要性に応じて、アミン系やキノン系の光重合促進剤の添加が有効である。

【0075】光重合開始剤や光重合促進剤の含有量は、遮光層用組成物の全固形分の0.5重量%～40重量%、好ましくは5重量%～40重量%である。

【0076】溶剤としては、遮光層用組成物の塗布適性、アルカリ可溶性バインダー等のポリマーやモノマー、光重合性顔料分散剤、光重合開始剤に対する溶解性、ならびに顔料の分散性を考慮して、下記に示す1種又は2種以上の溶剤を適宜選択して用いることができるが、好ましくは多価アルコールまたはその誘導体を1種以上含むことが望ましい。特に、顔料の分散性を考慮すると、20℃で水100重量部に対して20重量部以上の溶解性を持つ多価アルコールまたはその誘導体が有効である。

【0077】溶剤の具体例としては、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテル、グリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノプロピルエーテルアセテート、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテルアセテート、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、メトキシメトキシエーテル、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテル、1-ブトキシエトキシプロパノール、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、3-メチルー3-メトキシブタノール、3-メチルー3-メトキシブチルアセテート、メチルアミルケトン、乳酸メチル、乳酸エチル、メチルー $\alpha$ -ヒドロキシイソブチレート、メチルー $\beta$ -メトキシイソブチレート等が挙げられる。

【0078】本発明の遮光層用組成物には、以上の成分の他に、組成物が塗布される基板との密着性を付与するために、組成物中にシランカップリング剤やチタネート

カップリング剤、アルミニウムカップリング剤等を添加することができる。

【0079】また、塗膜におけるベタツキ防止は、本発明の顔料分散剤も作用するが、更に、塗膜物性改良剤を添加してもよく、例えば綜研化学(株)製「L-20-3(グラフトポリマー)、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量56,000」、「L-403A、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量30,000」、「LH-448、二重結合基0モル%、酸価0mg KOH/g、平均分子量30,000」等を、遮光層用組成物の全固形分の0.1重量%~50重量%、好ましくは0.1重量%~30重量%の範囲で添加してもよい。

【0080】本発明の遮光層用組成物は、公知の方法で基板上に塗布、および乾燥させることにより、基板上に遮光層を形成することができる。塗布の方法の具体例としては、スピンナー、ホワイラーローラーコーター、カーテンコーター、ナイフコーター、バーコーター、エクストルーダー等が挙げられ、乾燥後膜厚0.5μm~5μm、好ましくは0.5μm~3μmで塗工される。

【0081】遮光層を形成した基板の露光に際しては、光源は遮光層の感光性に応じて選択され、超高圧水銀灯、キセノン灯、カーボンアーク灯、アルゴンレーザー等の公知のものが使用できる。

【0082】パターン露光した遮光層を現像するための現像液として好適に用いられるものはアルカリ水系現像剤である。アルカリ水系現像液とは、現像を水系で行なうため、狭義には現像時にOH<sup>-</sup>を放出する現像液である。このアルカリ水系現像液のpHは、最適には7.5~12までの領域である。使用するアルカリ成分は、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、さらに有機アンモニウム系化合物、例えば水酸化テトラエチルアンモニウムで、その他、硫化物、酸化物或いは弱酸の陰イオン(例えば、F<sup>-</sup>、CN<sup>-</sup>等)等により加水分解されたものが挙げられる。また、このpH領域の緩衝溶液を調製してアルカリ水系現像液として使用してもよい。

【0083】本発明の遮光層用組成物は、透明基板上に赤、緑および青の画素を区画するためのブラックマトリックスの形成に使用され、その後公知の方法に従って、赤、緑、青の画素が形成される。その表面にさらに透明電極層を設けてカラーフィルタとされる。ただし、必要に応じて、透明導電層を設ける前に保護膜が形成される。

【0084】以下、本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明はそれらによって何ら限定されるものでない。実施例中の「部」は重量部を意味する。

【0085】

【実施例】(1)光重合性顔料分散剤(A)の作製

(グラフトポリマー(a)の合成)温度計、攪拌機、滴

下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器にAA-6(東亜合成化学工業(株)製、片末端メタクリロイル化ポリメタクリル酸メチルオリゴマー、Mw:12,000)52.4部と、エチルセルソルブ980部とをそれぞれ仕込み、攪拌下に反応容器内を窒素置換し、90℃に加熱した。

【0086】その後、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル71部、メタクリル酸7.8部、アゾビスイソブチロニトリル(AIBN)0.22部、エチルセルソルブ200部の混合溶液を8分割して15分間隔で滴下した。添加開始後、10時間、90℃に温度を保持して重合反応を完了し、グラフト重合体の溶液を得た。この共重合体溶液をヘキサン1050部に滴下し、再沈澱精製を行った。濾過後、室温で減圧乾燥し、カルボキシル基含有グラフトポリマー111部を得た。

【0087】カルボキシル基含有グラフトポリマーは、主鎖(メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル/メタクリル酸コポリマー)/側鎖ポリメタクリル酸メチル(重量比54/6/40)であり、Mwは18,000、酸価31.6mg KOH/gであり、側鎖ポリメタクリル酸メチルのMwは12,000であった。

【0088】(エチレン性不飽和二重結合の導入)次に、得られたカルボキシル基含有グラフトポリマー60部、エチルセルソルブ1200部、ヒドロキノン1.05部、亜硫酸ナトリウム1.225部、トリエチルアミン5.25部を温度計、攪拌機、滴下ロート及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に仕込み、攪拌下に、90℃に加熱した。

【0089】グリシジルメタクリレート16.8部を添加し、その後60℃で20時間反応させた。反応終了後、ヘキサン6リットルで再沈澱精製を行った。濾過後、室温で減圧乾燥し、主鎖にメタクロイル基を、グラフトポリマー1g当たり0.45ミリモル含有し、Mw18,000、酸価6.7mg KOH/gの光重合性顔料分散剤(A)を62.9部得た。

【0090】(2)光重合性顔料分散剤(B)の作製(片末端メタクリロイル化ポリ(メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)オリゴマーの合成)攪拌機、滴下ロート、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、β-メルカプトプロピオン酸6.4部とエタノール1220部を仕込み、攪拌下に反応容器内をアルゴン置換し、30℃に加熱した。その後、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル195部とエタノール160部の混合溶液、V-70(和光純薬(株)製重合開始剤)13.8部とテトラヒドロフラン350部の混合溶液をそれぞれ8分割して15分間隔で滴下した。添加後、10時間、30℃に温度を保持した。反応液をエバポレータで濃縮した後、減圧乾燥を行い、片末端カルボキシル基ポリ(メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル)オリゴマー(酸価12.8mg KOH/g)を216部得た。

17

【0091】攪拌機及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に、片末端カルボキシル基ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）オリゴマー140部、エタノール1100部、ヒドロキノン1.05部、亜硫酸ナトリウム1.23部、トリエチルアミン5.25部を仕込み、攪拌下に60℃に加熱した。グリシジルメタクリレート19.46gを添加し、その後60℃で20時間反応させた。反応終了後、エバポレータで濃縮し、*n*-ヘキサンで再沈殿精製を行った。ろ過後室温で減圧乾燥し、片末端メタクリロイル化ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）オリゴマー143部を得た。

【0092】得られた片末端メタクリロイル化ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）オリゴマーはMwが23,000、酸価0.17mg KOH/gであった。

【0093】（グラフトポリマー（b）の合成）片末端メタクリロイル化ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）オリゴマー50部、メタクリル酸メチル67.5部、メタクリル酸7.5部、エチルセルソルブ580部、アゾビスイソブチロニトリル（AIBN）0.625部を攪拌機、ガス導入管及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に仕込み、攪拌下アルゴン置換し、70℃に加熱した。10時間反応後、*n*-ヘキサンで再沈殿精製を行った。ろ過後、減圧乾燥し、カルボキシル基含有グラフトポリマー119部を得た。

\*

（実施例1）

（1）黒色顔料分散液の調製

- ・黒色顔料：TMブラック#3952（CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>のMnの一部をFeに置換した複合酸化物微粒子表面付近にZrをZrO<sub>2</sub>換算で複合金属酸化物に対し2.5重量%、ZnをZnO換算で1.0重量%付与した顔料；大日精化工業（株）製）・・・100重量部
- ・光重合性顔料分散剤（A）・・・3.5重量部
- ・分散剤（高分子分散剤；Disperbyk 111、ビッケミー・ジャパン（株）製）・・・3.5重量部
- ・ジエチレングリコールジメチルエーテル・・・136重量部
- ・乳酸エチル・・・15重量部

上記の各成分を混合し、サンドミルにて十分に分散した。

※【0098】

※

（2）遮光層用組成物の調製

- ・（1）で作製した黒色顔料分散液・・・61重量部
- ・アルカリ可溶性バインダー（昭和高分子（株）製、VR-60TH（ビスフェノールA型エポキシアクリレート））・・・2.8重量部
- ・光重合性モノマー（ジペンタエリスリトールペンタアクリレート）・・・3.5重量部
- ・光重合性開始剤
  - ・2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-（4-モルフォリノフェニル）-プロパノン）・・・1.6重量部
  - ・4,4'-ジエチルチオキサントン・・・0.3重量部
  - ・2,4-ジエチルチオキサントン・・・0.1重量部
  - ・ビイミダゾール・・・0.4重量部

18

\*【0094】カルボキシル基含有グラフトポリマーは、主鎖メタクリル酸メチル/メタクリル酸コポリマー/側鎖ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）（重量比54/6/40）であり、Mwは61,500、酸価は37.5mg KOH/g、側鎖ポリ（メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル）のMwは23,000であった。

【0095】（エチレン性不飽和二重結合の導入）次に、得られたカルボキシル基含有グラフトポリマー50部、エチルセルソルブ810部、ヒドロキノン0.75部、亜硫酸ナトリウム0.88部、トリエチルアミン3.74部を、温度計、攪拌機、滴下ロート及び還流冷却器を備えたガラス製反応容器に仕込み、攪拌下に、60℃に加熱した。混合溶液にグリシジルメタクリレート14.2部を添加し、その後60℃で20時間反応させた。反応終了後、ヘキサン6リットルで再沈殿精製を行った。ろ過後、室温で減圧乾燥し、側鎖にメタクロイル基を、グラフトポリマー1gあたり0.5ミリモル含有し、Mw44,000、酸価1.3mg KOH/gの光重合性顔料分散剤（B）を48部得た。

【0096】以下、得られた光重合性顔料分散剤を顔料分散レジスト用分散剤として用い、レジスト特性を評価した。

【0097】

・ ジエチレングリコールジメチルエーテル・・・

3 0 重量部

上記の各成分を十分に混合して、本発明の遮光層用組成物を得た。

### 【0099】(3) 遮光層の作製

ガラス基板上に(2)で作製した遮光層用組成物をスピンコーターで塗布し、100℃で3分間乾燥させ、膜厚約1μmの遮光層を形成した。

### 【0100】(4) 露光、及び現像

上記の遮光層に対して、窒素気流下、超高圧水銀灯で遮光層パターンを、露光量500mJ/cm<sup>2</sup>、300m\*10

(比較例1)

#### (1) 黒色顔料分散液の調製

- ・ 黒色顔料：TMブラック#3952 (CuMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> のMnの一部をFeに置換した複合酸化物微粒子表面付近にZrをZrO<sub>2</sub>換算で複合金属酸化物に対し2.5重量%、ZnをZnO換算で1.0重量%付与した顔料；大日精化工業(株)製)・・・100重量部
- ・ 分散剤(高分子分散剤；Disperbyk 111、ビッケミー・ジャパン(株)製)・・・7重量部
- ・ ジエチレングリコールジメチルエーテル・・・136重量部
- ・ 乳酸エチル・・・15重量部

上記の各成分を混合し、サンドミルにて十分に分散した。

### 【0103】(2) 遮光層用組成物の調製

実施例1における遮光層用組成物の調製において、その黒色顔料分散液に代えて(1)で作製した黒色顔料分散液を使用した以外は同様にして遮光層用組成物を調製し、また、実施例1と同様に遮光層を作製、露光、及び現像した。

【0104】実施例1、実施例2、比較例1において、露光量を500mJ/cm<sup>2</sup>、300mJ/cm<sup>2</sup>とするそれぞれの場合についての現像特性(解像度：μmライン&スペース解像)を比較した結果を下記の表に示す。

### 【0105】

【表1】

	露光量	
	500mJ/cm <sup>2</sup>	300mJ/cm <sup>2</sup>
実施例1	10	14
実施例2	10	16
比較例1	16	20

\* J/cm<sup>2</sup> の2通りで露光した後、1%水酸化カリウム水溶液で現像した。

【0101】(実施例2) 実施例1の黒色顔料分散液調製時において、光重合性顔料分散剤(A)を、光重合性顔料分散剤(B)に代えた以外は、実施例1と同様にして遮光層用組成物を調製し、同様に遮光層を作製、露光、現像を行った。

### 【0102】

【0106】表からわかるように、本発明の実施例1、2においては、比較例1よりも、解像性がよく、現像特性が優れていることは明らかである。これは、本発明の光重合性顔料分散剤の使用により、感度が上昇し、さらに、硬化部からの分散剤の溶出が低減されたためと考えられる。

【0107】また、比較例1で作製された遮光層は、現像時におけるパターン部に剥がれが生じたが、実施例1、2で作製される遮光層は現像時や洗浄中でのパターン部の剥がれや欠落は認められなかった。

### 【0108】

【発明の効果】本発明の光重合性顔料分散剤は、塗料の分散安定性に優れると共に、塗膜の基材密着性とパターン形成性に優れるものであり、感光性着色組成物、特に遮光層用組成物とすると感度の優れるものである。

## フロントページの続き

(51)Int.Cl.<sup>6</sup> 識別記号  
C 0 9 D 7/12  
163/10  
G 0 2 B 5/00  
5/20 1 0 1  
5/22  
G 0 3 F 7/027 5 0 1  
// C 0 8 F 2/44  
C 0 9 D 11/00

F I  
C 0 9 D 7/12 A  
163/10  
G 0 2 B 5/00 B  
5/20 1 0 1  
5/22  
G 0 3 F 7/027 5 0 1  
C 0 8 F 2/44 A  
C 0 9 D 11/00

(72)発明者 安藤 雅之  
東京都新宿区市谷加賀町一丁目 1 番 1 号  
大日本印刷株式会社内